

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-209536

(43)Date of publication of application : 22.10.1985

(51)Int.Cl.

C07C 13/61
C07C 5/22
// B01J 23/40
B01J 23/74

(21)Application number : 59-065851

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.04.1984

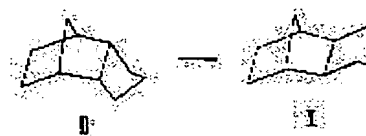
(72)Inventor : IMANARI MAKOTO
IKEDA MARIKO

(54) PRODUCTION OF EXO-TETRAHYDRODICYCLOPENTADIENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled compound in high purity, economically and efficiently, by hydrogenating a 5C fraction obtained as an isoprene-extraction residue in the presence of a group VIII metal catalyst, removing the catalyst and the low-boiling fraction, and isomerizing the crude product in the presence of aluminum chloride catalyst under heating.

CONSTITUTION: A 5C fraction obtained as an isoprene-extraction residue is hydrogenated in the presence of a catalyst containing a group VIII metal as an active component. The catalyst is removed and a low-boiling fraction is distilled out to obtain a slurry 5C fraction preferably containing 50W97wt% endo-TCD of formula II. Preferably 0.1W10wt% AlCl_3 based on the 5C fraction, is added as a catalyst to the slurry, and the mixture is heated preferably at 55W90° C for 5W 50hr to isomerize the endo-TCD to exo-TCD of formula I. The catalyst is removed from the reaction mixture, and the objective exo-TCD useful as a jet fuel is obtained economically and easily by the distillation of the reaction mixture.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-209536

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月22日

C 07 C 13/61
5/22
// B 01 J 23/40
23/74

8217-4H
8217-4H
7059-4G
6674-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 エキソ-テトラヒドロジシクロペンタジエンの製造法

⑯ 特 願 昭59-65851

⑰ 出 願 昭59(1984)4月4日

⑱ 発 明 者 今 成 真 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 三菱油化株式会社
中央研究所内

⑲ 発 明 者 池 田 万 里 子 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 三菱油化株式会社
中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

\(代 理 人 弁理士 堀 正 雄

明 細 書

- テトラヒドロジシクロペンタジエン

1. 発明の名称

エキソ-テトラヒドロジシクロペンタジエン
の製造法



2. 特許請求の範囲

1 エキソ-テトラヒドロジシクロペンタジエンを製造するに当り、

- (a)、第8族金属を活性成分とする触媒の存在下に、イソブレン抽出残C₅留分を水素化後触媒をのぞき、蒸留して低沸留分を除去し；
 - (b)、(a)の粗生成物に塩化アルミニウムを添加し、ついで加熱し、該粗生成物中のエンド-テトラヒドロジシクロペンタジエンを対応するエキソ異性体に転化させ；
 - (c)、この異性化反応混合物から触媒をのぞき、蒸留によりエキソ異性体を分離する、
- ことを特徴とするエキソ-テトラヒドロジシクロペンタジエンの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は下記の構造式(I)を有するエキソ

を、安価に効率よく製造する方法に関するものである。

容積の限定されたジェット推進系用燃料例えばミサイル用の炭化水素燃料は、この目的に有用であるためには、極めて優れた化学安定性を有していることが必要である。

上記の条件に合致する炭化水素組成物は複雑な分子構造を有し、通常合成するのが困難である。このような種類の高エネルギー燃料の例としては、前記のエキソ-テトラヒドロジシクロペンタジエン(エキソ-TCDと略記する)があり、これは米国空軍によつて、あるジェット推進系用に採用され、JP-10と名付けられている。

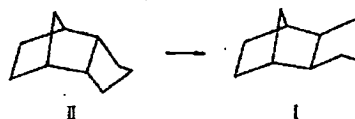
従来このエキソ-TCDを製造する方法としては、特公昭45-20977号、特公昭58

31328号、特開昭50-13370号及び米国特許4,086,284号等が開示されているが、これ等はエキソ-TCDを安価に効率よく製造するという目的に関しては十分に満足出来る技術とは云えない。

上記の特公昭45-20977号にはシクロペンタジエンのエンド-2量体を水素添加し、その水素化2量体を酸性試薬と接触させエンド異性体の少なくとも1部をエキソ異性体に変え、エキソ異性体を酸性試薬から分けることが開示されているが、原料に比較的高価な純シクロペンタジエンを用いており、またその結果生成するエンド-TCDが融点77℃の固体であるため、複雑な分離操作を必要とし、且次の異性化工程においても、この固体の融解操作が必要であり、反応温度を少なくとも初期には77℃以上とする必要がある。さらに異性化の触媒としては、99.5±0.5%硫酸を上記エンド-TCDに対し0.5重量部も使用しており、本発明者らの追試結果では異性化速度もきわめて遅く

且生成物もきたなく、工業的には到底満足出来る技術とはいえない。

また特公昭58-31328号にはニッケル触媒存在下にエンド-ジシクロペンタジエンを水素化し70℃以上の融点を有する粗エンド-TCDとし、この触媒を除去することなく塩化アルミニウムを添加し100~150℃の温度で次式に示す通りエンド-TCD(Ⅱ)を異性化させエキソ-TCD(Ⅰ)とし、



これから触媒を除きエキソ-TCDを分離する方法が提案されている。この方法も途中に固体を扱う処理行程があり、且触媒は使いすてざるを得ず、又反応温度を高く保つために無駄な用役費が高む等の欠点がある。又米国特許4,086,284号ではエンド-TCDを少量の塩化アルミニウムで-20℃から90℃の温度

範囲で異性化することが提案されているが、この方法においても固体状態の純度の高いエンド-TCDを原料とするため、原料費が高み且ハンドリングが比較的困難であるという前2者と共通する欠点がある。このハンドリングの困難を不活性な溶剤、たとえば塩化メチレンの様なハロゲン化炭化水素を使用することにより補おうとしているが、その結果余分な溶剤が必要で、且その回収及び再使用をはからねばならぬ不利をかかえることになっている。

本発明者らは、先行技術のこの様な課題を解決すべく種々検討した結果、「イソブレン抽出残C₅留分」を加熱後水素化反応にかけることにより多量のエンド-TCDを生ずることに注目し、該C₅留分を第8族金属を活性成分とする触媒の存在下に水素化後触媒を除去(回収可能)し、さらに軽質留分を蒸留により除去し、好ましくは50~97重量%のエンド-TCDを含むスラリー状態のC₅留分を得、これに少量(好ましくは該C₅留分に対して0.1~10重量%)

の塩化アルミニウムを加えて、好ましくは0.5~50時間加温し異性化反応を行わせ(この場合の好ましい反応温度は55~90℃)、エキソ-TCDを高濃度に含有する液体となし、次にこの液体から触媒を分離後、蒸留によりエキソ-TCD純品を得るという方法により、途中エンド-TCDの固体を扱う工程もなく、容易な操作で、且触媒の分離も容易で、純度の高いエキソ-TCDを極めて安価に効率よく製造できることを見出した。

本発明の異性化工程において、投入される塩化アルミニウムは、残存するC₅留分中の軽質留分等と推定されるものと赤色の錯体を生成し、これにより異性化反応が円滑に進行するものと推察される。又この錯体の生成により、より一層軽質分が除去できるという副次的効果がある。更に該錯体が粘稠なものであるため、一般にはデカンテーションで分離が可能であり、デカンテーションで分離が困難な場合でも、簡単なろ過操作により容易に分離でき、再使用も可能で

あるという利点を有している。

本発明に用いる「イソブレン抽出残 C₅留分」は、石油化学工業で使用する留分であり、ガスオイル、クロシン又はナフサのクラッキングにより得られる成分の C₅留分からイソブレンを抽出した残部を意味する。この中にはシクロペンタジエンの二量化によつて生ずるジシクロペンタジエンが含有される。該留分は、通常少量を除き燃料として利用されるに過ぎず、極めて安価に評価されるものである。

本発明に用いられる上記の「イソブレン抽出残 C₅留分」中目的の物質であるエキソ-TCDに使用される成分以外のものは殆んどもとの C₅留分に戻すことが出来る。それ故本発明によれば原料の「イソブレン抽出残 C₅留分」から殆んど損失なしに目的のエキソ-TCDを製造することが出来る。

本発明の水素化反応に使用する「第 8 族金属を活性成分とする触媒」には元素周期表第 8 族に属する金属を使用するが、通常オレフィン類

の水素化に用いられるものが好ましく、例えばニッケル、パラジウム、白金などを適当な担体に担持させたものが使用される。これらは市販品で十分目的を達することが出来るので都合がよい。又本発明に使用する塩化アルミニウムも市販の無水塩化アルミニウムが利用出来る。

以下に本発明を具体的に実施例により補足説明する。なお、本発明は以下の実施例により限定されることがないことは言う迄もない。

実施例 1

第 1 表の組成 A を有するナフサを原料として使用した「イソブレン抽出残 C₅留分」を、5 % Pd-アルミナ触媒 20 g を入れたオートクレーブ中に 400 g 入れ、反応温度 130 ~ 150 °C、水素圧 5 ~ 10 kg/cm² G で約 5 時間反応させ、第 1 表の組成 B を得た。オートクレーブの冷却後この生成物から触媒を分離し、次にエバポレーターによる減圧フラッシュ蒸留 (bottom 温度 80 °C、圧力 33 mmHg、4 時間) し、更にウイドマー蒸留装置を用い、bottom 温度 177

°C、top 温度 175 °C、圧力 758 mmHg で蒸留して軽沸留分をカットして、スラリー状の組成物 (第 1 表の組成 C) 約 100 g を得た。この組成物を 50 g とり、無水塩化アルミニウム

第 1 表

組 成 成 分	A	B	C
C ₄ 類	1.9	1.0	
イソペンタン	12	27	2.4
イソペンテン + イソブレン	17.3		
n-ペンタン	24	42.5	7.3
n-ペンテン + n-ペンタジエン	16.4		
ジシクロ ペンタジエン	19.1		
そ の 他	9.3	11.0	7.1
エンド-TCD		18.5	83.2

註：表の数値は重量%を示す。

2 g を加えガラス製反応器中で 70 °C で 6.5 時間攪拌し得られた生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、次に示す結果を得た。エキソ-TCD 93.3 重量%、エンド-TCD 0.6 重量%、アダマンタン 0.2 重量%、その他 5.9 重量% (アダマンタンとはイス形構造のシクロヘキサン環が 4 個、カゴ形に縮合した構造をもつ C₁₀H₁₆ の炭化水素であり、ヘキソ-TCD の異性化により生成する。) 上述の結果を組成 C の成分 (第 1 表参照) と比較すると組成 C のエンド-TCD の大部分がエキソ-TCD に異性化すると共に、TCD 以外の成分が選択的に塩化アルミニウムにとりこまれ、錯体を形成したためにエキソ-TCD の濃度が非常に増加したのでであると理解される。この液をデカンテーションすると塩化アルミニウムを含む赤色の錯体は粘稠な物質として残り、他の成分と容易に分離された。なお、上記の「その他 5.9 重量%」は低沸点のものであり蒸留によりエキソ-TCD 及びその異性体から容易に分離

できた。又エキソ-TCDは蒸留によりエンド-TCD及びアダマンタンとも分離可能である。本実施例1のスケールを100倍した実験を行なった結果得た生成物を、オルダーンヨウ型蒸留塔で蒸留することにより、次の組成を有する生成物が得られた。エキソ-TCD 99重量%, エンド-TCD 0.4重量%, アダマンタン 0.4重量%, その他 0.2重量%。

実施例 2～8

実施例1に用いたと同じイソブレン抽出残C₆留分400 μ を用い、実施例1と同様な条件で反応(水素添加)し、同じ組成の水素化生成物を得た。これを又実施例1の場合と同じ条件で同じ処理をして、第1換の組成Cと殆んど同じ組成のスラリー状組成物約100 μ を得た。

実施例2～8の各実施例の全てにおいて、このスラリーを、それぞれ5 μ 、それぞれ実施例1に準じて、ガラス製反応器中で、第2表に示す無水塩化アルミニウム(触媒)の量、反応温度及び反応時間で、撈拌処理した。そして得ら

れた生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を第2表に示す。

第 2 表

実施例 No.	異性化条件			生成物の組成			
	触媒量 μ	反応 温度 $^{\circ}$ C	反応 時間h	エキソ -TCD	エンド -TCD	アダマ ンタン	その他
2	0.25	80	3	94.1	0.1	0	5.8
3	0.2	65	7	89.6	4.5	0	5.9
4	0.2	70	5	94.3	0	0	5.7
5	0.13	70	6	89.2	4.7	0.5	5.6
6	0.25	60	6	82.9	11.3	0	5.8
7	0.1	90	7	60.3	34.0	1.1	4.6
8	1	80	1	62.3	0.3	10.8	18.0